

## 암모니아 합성촉媒의 改善

< Nitrogen No 193. September - October 1991 >

### 編輯者註

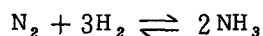
암모니아 합성촉媒는 암모니아 製造에 있어서 中樞的인 役割을 한다. 암모니아 합성촉媒는 암모니아工場의 經濟性이나 運轉條件에 모두 影響을 미친다. 本文은 최근에 出現한 루테늄(Ru)을 基底로 한 새로운 觸媒를 비롯하여 觸媒開發의 現況에 대한 것이다.

鐵觸媒의 存在下에서 水素와 窒素로 암모니아를 合成하는 하버-보쉬工程은 잡다한 고전적 觸媒反應의 하나이다. Mittasch와 그의 研究員들에 의해서 開發한 活動性 鐵觸媒는 Ludwig Shafen에 있는 BASF社에서 最初로 大量生産의 工場運轉에 들어간 1913年以來 거의 變更된것이 없다. 1910年을 전후하여 BASF社의 Mittasch와 그의 共同研究員들은 周期律表의 거의 모든 元素들을 조사하여 3,000여종의 다른 觸媒의 형식을 가지고 2,000回 이상의 實驗을 실시하였다.

實驗을 거듭하면서 암모니아觸媒의 活動性이나 壽命은 助觸媒, 粒度와 모양 그리고 製造方法을 變更함으로써 改善되었다. 그러나 現在 Kellogg社의 새로운 루테늄基底 觸媒에 대한 商業化的 突出은 약 80年동안에 걸친 암모니아觸媒의 技術에 最初의 重大한 變化를 나타내고 있다.

---

하버-보쉬 工程의 주요 이론적 고찰은 窒素와 水素間의 發熱反應에 있어서 平衡狀態와 관계가 있는 것이다.



$$\Delta H = 91.44 \text{ kg / mole}$$

르샤트리에의 原理에 의하면 이 發熱反應은 低溫에서 잘 進行되며 4 몰의 氣體가 2 몰로 됨으로 암모니아合成은 高壓에서 잘된다. 低溫에서의 反應率은 매우 낮으나 이것은 反應速度를 높여주는 觸媒를 사용함으로써 극복할 수 있다. 現在의 암모니아 觸媒는 약 350 °C 이상의 溫度에서 만족한 反應率을 달성하였다.

일반인 運轉條件下에서 發熱反應을 하는 시스템은 量論的反應이 기대된다. 그러나 窒素에 대한 解離에너지는 水素보다 월등하게 높은 941 KJ/mole이나 되기 때문에 水素와 窒素分子가 反應하는데 요구되는 많은 活性化에너지가 必要하다. 觸媒反應의 條件下에서 窒素와 水素分子는 觸媒表面에 固定됨으로서 그들의 轉位的 自由度를 상실한다. 이것은 活性化에 必要한 에너지를 크게 줄여주는 效果가 있는데 예를 들면 鐵 觸媒에 대하여 103 KJ/mole로 감소된다. 따라서 이 反應은 250 ~ 400 °C의 온도범위에서 進行될 수 있다.

正常的인 運轉條件下에서 原料가스의 통과량당 轉化率은 약 20 ~ 25 % 정도이었다. 合成가스의 轉化率을 最大化하기 위하여 再循環루프를 사용하였다. 反應의 進行에 따라서 生成된 암모니아는 合成가스로부터 제거되고 미반응가스는 合成塔으로 들어가기 전에 새 補充가스에 합쳐진다.

그러므로 암모니아合成觸媒는 암모니아工場의 핵심으로 생각할 수 있다. 주어진 運轉壓力과 원하는 生産에 따라 運轉溫度의 범위, 재순환가스의 流量 및 冷凍要件이 定해진다. 결과적으로 合成루프에 사용되는 裝置와 熱交換器의 設計는 직접적으로 고정되고 補充가스 순도의 요건은 간접적으로 정해지는데 이것은 合成가스의 生産과

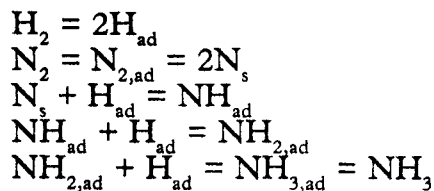
精製에 대한 運轉壓力과 資本 및 에너지費用에 影響을 미치게 된다. 最新 암모니아 工場의 總原價에 對比한 觸媒費用의 比率은 무시할 수 있는 정도라 할지라도 觸媒가 암모니아合成에 作用한 成績은 全工程의 經濟性을 결정하는데 중요한 역할을 하는 것이다.

암모니아合成觸媒는 活動性이 높아야 하고 酸素化合物이나 鹽素化合物에 의한 害毒에 견딜수 있어야하며 壽命이 길고 機械的 強度가 커야하는등 여러가지 요건에 만족해야 한다.

氣體相 觸媒反應의 순서는 다섯단계로 구분될 수 있다. 첫째단계에서 反應物質은 가스의 벌크스트림으로부터 확산과 환류에 의하여 觸媒粒子的 外面에 있는 얇은 경계층을 통하여 內面(多孔質壁)에 있는 다공질 계통으로 들어간다. 둘째 단계에서 反應物質(觸媒의 害毒物質 包含)은 觸媒의 內面に 吸着된다. 셋째 단계에서 吸着된 核種(合成가스의 씨)은 必要하면 氣相으로부터 오는 水素와 함께 反應하여 活性化된 中間化合物을 생성한다. 넷째 단계에서 氣相으로부터 生成된 암모니아가 觸媒로부터 떨어져 나온다. 마지막 다섯째 단계에서 암모니아는 多孔質系統과 얇은 경계층을 통하여 合成가스의 벌크스트림으로 들어간다.

觸媒의 表面에서 일어난 反應의 순서중 특히 窒素의 吸着部分은 실제 觸媒工程에 대하여 중요한 것이다.

다음의 反應機構는 350 °C 이상의 溫度에서 工業的 利用에 적합한 것이다.



ad = 吸着된 狀態

Ns = 觸媒表面에 吸着된 原子형 窒素

窒素와 水素分子는 鐵觸媒의 表面에 解離狀態로 吸着된다. 活動性を 얻은 吸着水素原子는 窒素와 原子結合을 하여 암모니아를 생성하고 이 암모니아는 觸媒로 부터 떨어져 나와 가스相의 스트림으로 들어간다.

○ 助 觸 媒

最新 鐵觸媒는 전형적으로 각기 다른 量의 알루미늄, 칼륨, 마그네슘 및 실리콘의 酸化物을 助觸媒로서 含有하고 있다. BASF社의 代表的인 암모니아 合成觸媒의 成分造成은 Table I에 나타낸 바와 같다. 특별한 助觸媒를 사용하는 경우도 있는데 예를 들면 ICI는 코발트를 함유하는 觸媒를 開發한바 있다.

BASF catalyst	S6 ~ 10	S6 ~ 10red
Fe, wt-%	-	80
FeO, wt-%	30 ~ 31	12 ~ 13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , wt-%	63 ~ 64	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , wt-%	2.5	3.3
CaO, wt-%	2.0	2.5
K <sub>2</sub> O, wt-%	0.8	1.0
SiO <sub>2</sub> , wt-%	0.25	0.3
MgO, wt-%	0.25	0.3
Cl, wt-%	< 0.001	< 0.001
S, wt-%	< 0.001	< 0.001

助觸媒는 金屬酸化物의 獨特한 作用에 따라 그룹으로 分類할 수 있다. 酸化알루미늄 ( $Al_2O_3$ ) 과 같은 구조의 酸化物은 환원할때 內部 表面積이 커지고 鐵結晶子の 成長을 抑制하는 作用을 하여 熱應力을 받는 狀態下에서 觸媒를 다소간 安定하게 하여 준다. 알카리酸化物과 같은 電子的인 助觸媒는 鐵-알루미나 觸媒의 活動性을 向上시켜 준다. 酸化코발트와 같은 酸化物을 助觸媒로 사용하면 活性化과정중 金屬으로 환원되어 특수 그룹인 鐵과 合金을 형성하는 것이다.

일정한 助觸媒의 效果는 특히 反應溫度 및 合成가스의 순도와 같은 運轉條件은 물론 助觸媒의 濃도와 造成의 형태에 依存된다.

#### ○ 粒子的 크기와 모양

암모니아合成觸媒의 디자인에 있어서 粒子的 크기와 모양의 選擇은 觸媒의 成績과 壓力降下의 條件에 크게 影響을 미친다. 粒度가 작으면 암모니아의 收率은 좋지만 粒度가 작아지면 壓力降下와 觸媒에 해로운 위험성이 있다.

250 ~ 450 bar 의 運轉壓力과  $8,000 \sim 20,000 \text{ Nm}^3 / \text{m}^3 \text{ h}$  의 공간속도를 가진 工程에 사용하는 觸媒粒子的 크기는 일반적으로 6 ~ 10 mm 정도가 좋다. 粒子가 큰 觸媒는 가스의 流速이 매우 빨라서 壓力降下가 낮은 경우에만 사용된다. 재래식 合成塔에 비하여 새로운 放射流型合成塔이나 Kellogg의 수평크로스플로우 (Crossflow)형 합성塔은 훨씬 낮은 流速으로 運轉할 수 있다. 이것은 粒度가 작은 觸媒 (1.5 ~ 3 mm 또는 2 ~ 4 mm)의 사용을 許容하는 것인데 合成塔의 사용용적을 최적화해주는 利點이 있다.

粒子가 굵은 觸媒를 사용하면 생산능력이 낮아지는 두가지 이유가 있는데 첫째는 굵은 觸媒의 粒子內部에서 형성된 암모니아는 觸媒粒子的 多孔質系統을 느린 확산작용에 의해서만 통과하기 때문에 가스의 벌크스트림으로 들어가는 速度가 느리게 되며 이것은 결국 암모니아의 合成率을 저해하는 것이다. 둘째 酸化狀態의 觸媒粒이는 粒

자의 外部로 부터 内部까지 환원된다. 환원할때 觸媒粒子的 内部에 生成된 水蒸氣는 이미 환원된 粒子的 外面에 接觸되어 심한 再結晶이 일어난다. 이 效果는 매우 중요한 것인데 예를 들면 粒子的 크기가 1 mm에서 8 mm로 커지면 内部面積은 11 ~ 16  $m^2/g$ 에서 3 ~ 8  $m^2/g$ 으로 감소된다.

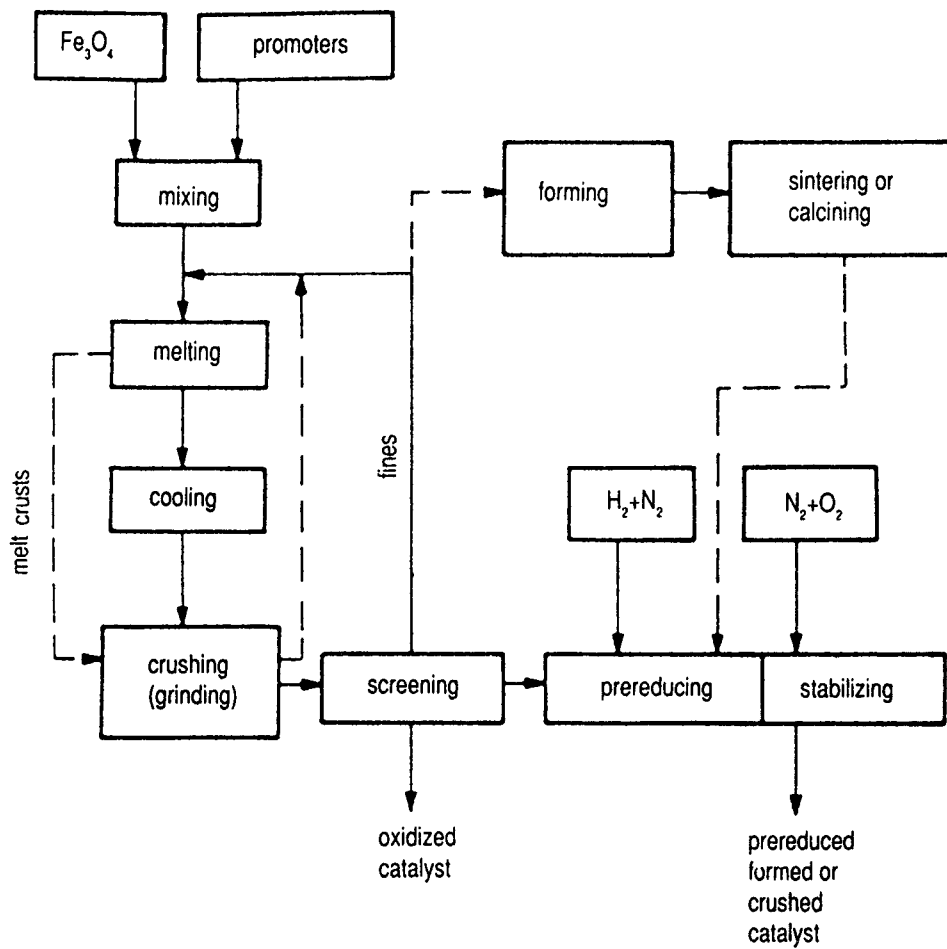
모양에 관하여 검토해보면 商業的 規模의 工場에서는 不規則한 모양의 觸媒가 중요한 것이다. 본래 不規則한 모양을 갖춘 觸媒의 粒子는 立方體나 球體로 된 粒子보다 個個의 粒子나 混合集團體의 活動성과 合成塔內의 熱收支가 더 效果的이다. 規則적인 모양을 갖춘 粒子는 상당히 낮은 壓力降下가 될수 있지만 서로 다른 生産工程때문에 耐磨減性이 낮다.

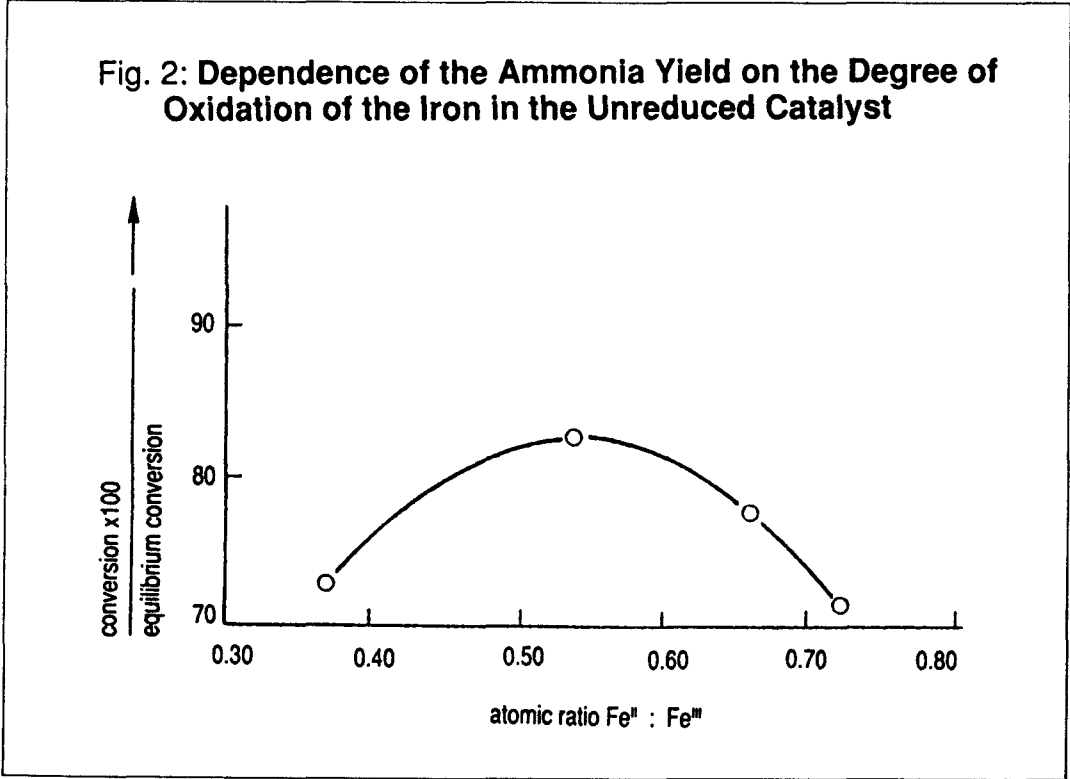
#### ○ 觸媒의 製造方法

암모니아合成觸媒의 최신 제조방법은 통상적으로 自然產 磁鐵鑛, 石灰石, 칼륨 및 알루미늄등의 原料를 1,600 ~ 2,000 °C의 電氣爐에서 熔解하여 제조한다 (Fig.1). 암모니아合成率을 最高로 높이기 위하여  $Fe^{++}/Fe^{+++}$ 의 原子比가 0.5 ~ 0.6으로된 磁鐵鑛을 사용하여야 한다 (Fig.2). 熔融된 材料를 冷却한 후 必要한 粒子的 크기로 분쇄하여 水素와 窒素의 混合物 (통상의 合成가스)로 사용전에 미리 환원시킨다. 觸媒를 환원할때 磁鐵成分은 多孔質의 表面積이 넓은 (약 10  $m^2/g$ )  $\alpha$ 형의 鐵로 되어 活動성이 좋은 觸媒로 된다. 코발트를 除外한 다른 助觸媒들은 환원되지 않는다.

數年前 미리 환원하여 安定化된 觸媒類가 소개된 이래 그들은 대부분 산화형 觸媒로 대체되었다. 미리 환원한 觸媒類는 여러가지 長點이 있는데 이들은 환원되지 않은 觸媒보다 再活性化가 빨리되고 사실상 암모니아가 낮은 溫度에서 生成되기 시작하는데 이것은 生産工程의 전체적인 運轉停止時間이 크게 감소된다는 것을 의미하는 것이며 벌크觸媒의 무게가 대략 20%정도 낮고 水分의 局部的 濃度가 크게 줄어들므로 活性化할때 觸媒의 損傷率이 감소된다.

Fig. 1: Ammonia Catalyst Manufacture





환원형 촉매의 機械的 強度는 酸化型 촉매의 機械的 強度와 거의 비슷하다. 그러나 熱帶地方의 나라들과 같이 주변의 溫度가 높은 지역에 있어서 合成塔에 환원형 촉매를 充填할때는 이 촉매가 再酸化하기 시작할수도 있으므로 특별한 주의가 요구된다. 이것은 窒素의 분위기하에서 충전하면 피할수가 있다.

○ 촉매의 害毒

촉매의 害毒은 소위 일시적인 害毒과 永久的인 害毒이 되는 두가지 類型이 있다. 黃과 鹽素는 가장 보편적인 永久害毒이 되는데 오늘날의 最新 암모니아工場에서는 촉매의 壽命에 影響을 미칠만한 害毒性 元素들의 量이 들어있지 않도록 처리된다. 그러나 촉매에 害毒을 주는 부분적인 예외가 있는데 예를 들면 약간의 黃成分을 항상 함유하고 있는 압축기의 Seal Oil의 損失로 인한 黃成分의 害毒이 있는 것이다.



---

어떤 工場의 경우 原料가스중에 存在하는 약간의 酸素含有化合物이 항상 들어있게 되는데 이것은 最新 工場의 合成塔用 原料가스중에 들어 있는  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  및  $O_2$ 와 같은 酸素含有化合物의 濃도가 1ppmv이하이기 때문에 통상적으로 문제가 되지 않는다.

일반적으로 補充가스중에는 元素狀態의 酸素가 들어 있지 않지만 數 ppm의 일산화탄소와 이산화탄소가 들어 있다. 이산화탄소와 수분은 통상적으로 合成塔에 送入되기 전에 合成가스로 부터 제거되기 때문에 단지 잔류하고 있는 酸素含有化合物은 일산화탄소형으로 存在하며 그 量은 1ppm 이하이다.

酸素含有化合物은 觸媒層의 入口에서 모두 水分으로 轉化됨으로 酸素에 의한 害毒은 사실상 水分에 의한 害毒에 상당한 것이다. 水分中の 酸素는 活動性觸媒에 吸着됨으로 活動性觸媒의 表面에서의 化學的 吸收作用을 抑制하게 된다. 酸素의 吸收정도는 두가지 要因 즉 가스중의 水分의 濃도와 觸媒의 溫度에 依存하게 된다. 安定된 條件을 가정하면 일정기간동안 運轉한 後 觸媒의 表面에 일정량의 酸素가 存在하도록 化學平衡이 이루어진다.

正常的인 運轉溫度에서 정제된 가스를 사용하면 觸媒의 表面에 吸着된 酸素의 濃도는 비록 溫度에 左右된다 할지라도 매우 낮다.  $425^{\circ}C$ 이하의 溫度에서는 많은 量의 酸素가 吸着될 수 있다. 溫度가 낮을수록 害毒이 더 심각하게 된다. 예를 들면  $360^{\circ}C$ 에서 가스중의 水分含量을 1ppm으로 가정할때 觸媒의 活動性 低下는 10%이상일 수 있으며 한편  $400^{\circ}C$ 에서 觸媒의 活動性 低下는 무시할 정도이다. 가스중의 水分含量이 갑자기 증가하면 觸媒의 위험성이 증가되어 活動성이 떨어지게 되며 암모니아 生産의 收率이 감소하게 된다. 이 문제는 觸媒의 溫度를 올려줌으로서 어느정도 해결할 수 있으나 이러한 환경의 일차적인 목표는 原料가스의 品質을 좋은 조건으로 改善하는 것이다.

## ○ BASF

오늘날 世界的으로 市販되고 있는 鐵觸媒는 환원형이나 환원형 모두 그 成分造成이 BASF社가 最初로 開發한 것과 매우 類似하다. BASF社는 암모니아生産用 모든 觸媒를 生産하고 있으며 또한 大量의 觸媒를 사용하고 있다. BASF社는 4基의 암모니아工場을 가지고 있는데 그 工程은 각기 다른 것이며 全體 生産容量은 4,300t/d을 넘는 것이다. BASF社는 今年末 世界에서 가장 큰 1基의 단일 암모니아工場을 가동하게 됨으로서 同社의 全體 암모니아 生産容量은 늘어나게 된다. 이 工場은 벨지움의 Antwerp에 있는데 Uhde 工程으로 生産容量은 1,800t/d이다. 이 工場에 사용하는 모든 觸媒는 BASF社의 製品으로서 全體 使用量은 약 800t 정도이다.

BASF社는 두가지 種類의 암모니아合成觸媒 즉 비환원형觸媒 S6 ~ 10 과 환원형觸媒 S6 ~ 10red를 供給하고 있다. 이 두 種類의 觸媒는 最新 암모니아工場의 요구조건에 만족한 것이며 모든 엔지니어링會社가 여러가지로 設計한 암모니아 合成塔에 대하여 示範運轉을 한 결과 그의 優先함이 인정되었다. 이 觸媒는 活動성이 높고 耐害毒性이 좋으며 높은 耐熱성과 시운전費를 낮게 할 수 있는 적절한 환원시간(이것은 환원형촉매나 환원촉매와 비환원촉매의 混合型을 사용함으로써 달성될 수 있다). 높은 機械強度 및 耐磨耗性이어서 輸送이나 操作을 할때 粉塵형성이 적으므로 合成塔內의 과도한 壓力降下를 피할 수 있는 성질을 가지고 있다.

이들 多重促進型 合成觸媒中の 비환원성 金屬酸化物은 그들의 觸媒機能이 다르다. 構造的 助觸媒인  $Al_2O_3$ , MgO 및 CaO는 환원할때 內部 表面積이 커지게 되며 操業中 鐵結晶의 成長을 抑制한다. 이들은 觸媒의 熱에 대한 安定性を 높여 주지만 觸媒의 환원성에도 效果가 있다. 酸化칼륨( $K_2O$ )은 鐵觸媒의 일정한 活動성을 증대시켜 주는데 酸素含有害毒으로 인하여 熱的 安定성이나 害毒에 대한 저항성이 감소된다. 부연하면 알카리金屬이나 알카리土類金屬의 酸化物은 合成가스 壓縮機의 潤滑油

中の黃成分으로 부터 생성되는 黃化水素와 같은 黃化合物에 대한 觸媒의 感受性を 적게하여 준다.

還元型이나 非還元型의 觸媒는 모두 1.5~3 mm에서 14~20 mm까지의 범위로 된 유사한 크기의 粒子를 사용할 수 있다. 가스가 觸媒層을 軸流(Axial flow)로 통과하는 재래식工場에서는 일반적으로 6~10 mm의 觸媒를 14~20 mm 크기의 觸媒支持物과 함께 사용한다. 이들工場에는 内部에 바이패스의 위험이 없기 때문에 觸媒의 振動은 要求되지 않는다.

대다수의工場들이 아직도 軸流型의 合成塔을 사용하고 있지만 앞으로의 경향은 粒子의 크기가 작고 더 活動性이 있는 觸媒를 사용할 수 있는 放射流型(Radial flow) 合成塔을 선호하는 것이다. 이와같은 유형의 合成塔을 사용할때 觸媒의 振動이 없게 하기 위해서 내부 바이패스를 피하는 것이 필수적이다.

Fig.3은 BASF社의 觸媒를 사용한 M.W. Kellogg의 1,000 t/d × 2基의 암모니아工場에 대한 암모니아의 濃度(合成率)와 溫度를 나타낸 것이다. 그림에서 點線으로 表示된 것은 6~10 mm의 입자로 된 觸媒를 充填한 재래식 4床의 靑치냉각형 反應塔의 條件을 나타낸 것이다. 實線은 觸媒層 사이에 熱交換器가 設置되어 있고 粒子의 크기가 작은 3~6 mm와 1.5~3 mm의 觸媒를 각각 充填한 2床의 水平流型合成塔의 條件을 나타낸 것이다. 단지 2床의 水平型合成塔으로 運轉을 한다 할지라도 암모니아의 濃度は 觸媒의 量이 많은 재래식 合成塔의 設計에 비하여 다소 높은 10%를 달성할 수 있다.

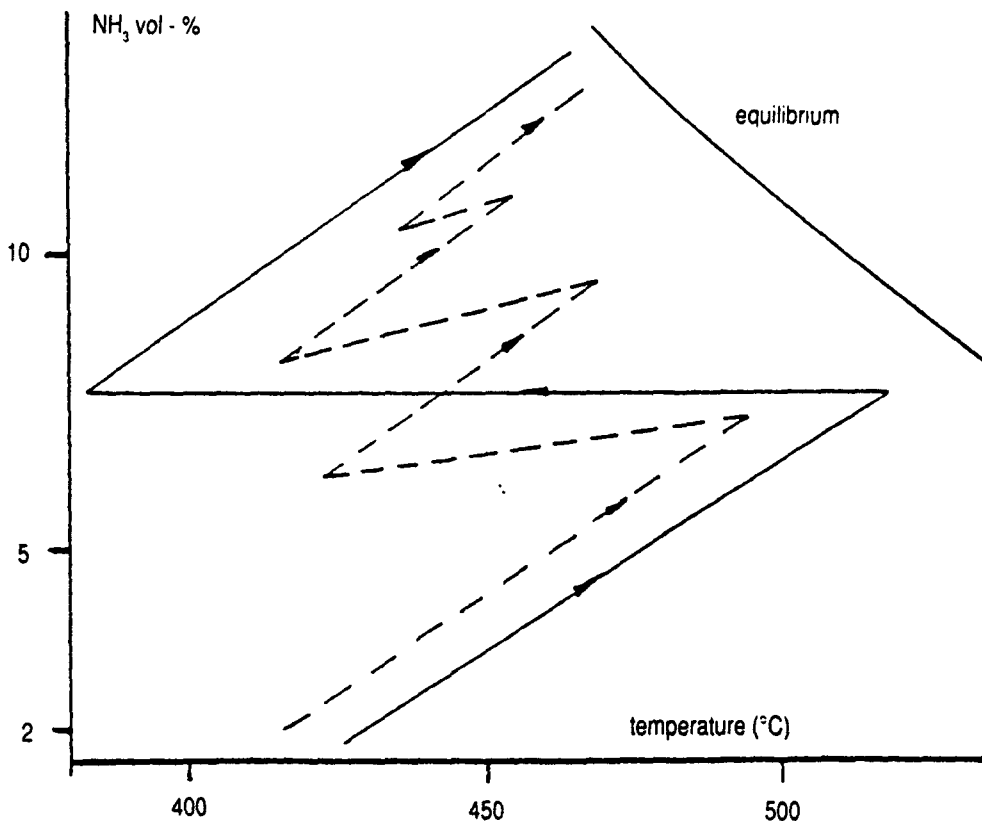
일반적으로 암모니아工場들은 에너지를 節約하고 生産量을 늘리기 위하여 改補修를 하고 있다. 改補修의 대상은 항상 活動性이 더 높은 觸媒를 設置하는 것이다. 이것은 再循環量이 적어서 壓力降下가 감소됨으로 낮은 壓力으로 運轉을 할 수 있게 된다.

이 目標은 BASF社의 觸媒 S6~10과 S6~10red를 사용하여 세가지 방법으로 달성될 수 있다. 첫째 放射流型(Uhde), 混合流型(Ammonia Casale) 또는 분

**Fig. 3: The Influence of Particle Size on Ammonia Production for BASF Catalyst S 6-10 / S 6-10 red**

**ammonia synthesis**

capacity	1,000 t/d NH <sub>3</sub>	
type of converter (Kellogg)	conventional	horizontal
number of beds	4	2
cooling between beds	quench gas	heat exchanger
grain size, mm	6 - 10	3 - 6 / 1.5 - 3
pressure, bar	140	140



---

流型(Kellogg) 合成塔의 設計와 같은 특수 流型의 合成塔을 必要로 하는 粒子의 크기가 작은 1.5~3 mm의 觸媒를 사용할 수 있고 둘째 既存 合成塔의 內容物을 바꾸지 않고 추가로 合成塔 1基를 並設할 수 있는데 이것도 合成塔 1基當의 流量이 50%로 감소되기 때문에 粒子의 크기가 작은 3~6 mm의 觸媒를 사용하게 된다. 이 경우 既存 合成塔內의 觸媒도 바꾸어야 한다. 셋째 補充가스가 루프내로 들어가기 직전에 合成塔 1基를 추가로 더 設置할 수 있다.

단일 암모니아工場에 있어서 암모니아 合成觸媒의 壽命은 매우 길며 15년까지 쉽게 연장하여 사용할 수 있다. 이것은 觸媒의 交替가 가끔 地域當局이 要求하는 安全規程에 따라야 하기 때문이다.

예를 들면 獨逸에서는 과거 每 8年마다 反應塔의 壓力試驗을 받던 것이 現在는 每 10年마다 壓力試驗을 받도록 되어 있다. 其他 유럽國家들은 類似한 安全規程을 가지고 있다. 예를 들면 荷蘭에서는 觸媒의 使用期間이 10年을 초과할때는 每年 延長使用申請을 하여야 한다. BASF社의 암모니아合成觸媒에 대한 使用壽命을 分析해 보면 設計容量의 130%로 運轉한 工場에서 14年동안 사용한 觸媒의 活動성은 年平均 約 1% 감소된 것으로 판명되었다.

#### ○ Norsk Hydro

Norsk Hydro社는 암모니아合成塔을 사용하기 시작했던 1930年代부터 觸媒分野에 대한 研究活動을 하여 왔다. 1977年 이후 同社는 活動성이 改善된 암모니아合成觸媒를 供給하고 있는데 이것은 製造工程의 改善과 觸媒成分造成의 최적화로 活動성을 改善한 것이다. 改善된 觸媒의 높은 活動성과 優秀한 安全性은 運轉條件을 더 좋게 하였으며 적절한 에너지節減을 할 수 있게 되었다. 이 觸媒의 化學的 造成과 代表的인 物性質은 Table II와 같다.

Norsk Hydro社는 非還元型和 還元型觸媒 즉 AS-4와 AS-4-F라고 각각

부르는 촉매를 供給하고 있다. 이 촉매는 1982 年에 Engelhard 社와의 販賣契約을 통하여 상업화 되었으며 1989 年에 Sud Chemie 社와 全世界 獨占販賣契約으로 代替되었다.

**Table II**  
**Norsk Hydro Ammonia Synthesis Catalyst**

Chemical composition	AS-4	AS-4-F
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> and FeO, wt-%	91-93	11-12
Fe, wt-%	0.5-1.5	77-79
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , wt-%	2.8-3.0	3.6-3.8
CaO, wt-%	2.2-2.4	2.8-3.1
MgO, wt-%	0.3-0.5	0.4-0.6
K <sub>2</sub> O, wt-%	0.4-0.6	0.5-0.8
SiO <sub>2</sub> , wt-%	0.3-0.5	0.4-0.6
Other oxides, wt-%	0.8-0.9	1.0-1.2
S, wt-%	<0.015	<0.015
C <sub>p</sub> , ppm	<10	<10
Physical properties		
Particle shape	irregular	
Particle sizes, mm	1.5-3, 3-6, 6-10, 8-12, 12-21	
	other sizes available on request	
	<b>AS-4</b>	<b>AS-4-F</b>
Bulk density, kg/l (loaded in converter)	2.8	2.2
Surface area, m <sup>2</sup> /g (reduced catalyst)	12	12
Attrition loss, % (method: ASTM D-4058)	2.5	4.0

Norsk Hydro 社의 촉매市場은 安定的으로 成長하고 있으며 現在 蘇聯과 中國을 제외한 全世界의 암모니아工場에 設置한 촉매容량의 10%이상이 Norsk Hydro 社의 암모니아合成촉매를 사용하고 있다.

Norsk Hydro 社는 암모니아合成塔의 시뮬레션을 위한 컴퓨터프로그램도 開發하였다. 이 프로그램은 Ammonia Casale 社의 放射流型合成塔을 模擬操縱하는데 數年동

---

안 사용되었다. Norsk Hydro社は 1986년에 암모니아合成觸媒를 放射流型合成塔에 最初로 稠密充填하는 技術을 사용하였으며 이와 같은 技術을 사용한 最初의 會社가 되었다.

放射流型合成塔에 觸媒를 充填하는 통상적인 방법은 觸媒床内部에 있는 手動型 振動棒을 사용하여 觸媒를 振動시키는 방법으로 충전하였다. 그러나 이 방법은 충전시간이 길고 費用이 더 들며 充填要員에 대한 건강과 안전의 위험성이 수반되고 어떻게 振動을 하느냐에 따라 觸媒의 品質이 크게 左右된다.

그러므로 신속하고 勞力節約型 充填裝置가 요구되는 것은 당연한 것이다. 다시 말하면 運轉要員이 들어갈수 없을 정도로 規模가 작은 放射流型合成塔은 振動方法으로 觸媒를 充填할수가 없는 것이다.

精製塔에 주로 사용하는 Desicat라고 부르는 稠密充填方法이 開發되었는데 이 방법은 Brunsbüttel에 있는 Norsk Hydro社의 Agrar工場을 Ammonia Casale社가 1989년에 改補修할때 사용하였다. 이 充填節次는 Norsk Hydro社의 觸媒를 가지고 Petroval社의 실험실에서 試驗을 실시한후 Desicat의 적용에 대한 책임을 지고 있는 Petroval社가 同意한 것이다.

그후 이 Desicat 技術은 Norsk Hydro社가 일부를 소유하고 있는 Qatar의 肥料會社인 S.A.Q 암모니아工場의 改補修를 포함한 Ammonia Casale社의 다른 2基의 工場을 改補修하는데 적용되었다.

이 技術의 使用에서 얻은 경험은 매우 높은 充填率로 均一하고 稠密한 充填을 하는데 有益하였다. 時間當 觸媒의 充填率은 20屯이상인데 이것은 振動方法에 의한 보통 充填率의 10倍가 넘는 것이다. 더우기 겉보기比重은 振動法에 의하여 통상적으로 얻어지는 것보다 5~7%가 높은 것이다.

## ○ Haldor Topsøe

Haldor Topsøe社は 약 40年前에 암모니아合成觸媒를 最初로 生産하기 시작하였다. 그후 Topsøe社の 암모니아合成觸媒 KM 및 KMR의 市場占有率は 世界の 어떤 地域에서는 90%에 달하였으며 全世界的으로는 50%이상의 市場을 占有하였다. 競争的 利用者를 包含한 産業界의 意見(Feedback)은 Topsøe社の 觸媒가 活動性이 높고 오래 가며 合成가스의 통과량當 轉化率이 높아서 壽命이 길고 運轉費가 절감된다는 것이다. 觸媒의 害毒으로 인한 活動性 低下率이 매우 낮은 最新工場에 있어서 觸媒의 使用壽命은 10年以上이며 18년까지도 사용될수 있다. 이러한 工場에 있어서 觸媒의 活動性 低下는 年間 約 1%정도가 最適인 것이다.

암모니아合成觸媒는 특히 工場이 非正常的일때 溫度와 壓力의 매우 빠른 變化에 露出될 수 있음으로 機械的 強度가 암모니아工場の 어떤 다른 觸媒보다도 더 높아야 할것이다.

Topsøe社の 觸媒는 이러한 機械的 強度가 충분히 만족한 것이다. 年數가 거듭되면서 Topsøe社は 1,000회 충전분의 암모니아合成觸媒를 한번도 觸媒가 分解되거나 觸媒層의 壓力이 과도하게 올라가는 일이 없이 무사히 供給하여 왔다. 실제로 KM이나 KMR 觸媒를 사용할때 壓力降下는 낮게 유지되었으며 長期間의 使用壽命과 저렴한 運轉은 계속적으로 변함이 없었다.

Topsøe社の 암모니아合成觸媒는 酸素의 害毒에도 지극히 強하다. 原料가스중의 CO<sub>2</sub>가 2%까지 存在해도 觸媒의 活動性에 현저한 후속영향을 미치는 反應이 없었던 例가 있었다. Topsøe社は 1,660 t/d 容量의 合成塔을 窒素洗滌裝置의 誤作動으로 인하여 거의 100 ppm의 酸素가 含有된 補充가스를 가지고 약 半年동안 운전하였던 報告하였다 (Table III). 이것은 自然히 일시적인 심한 害毒을 받았으나 이 補充가스의 品質이 正常으로 회복된 후에는 실질적으로 현저한 觸媒의 活動性 減少가



**Table III**  
**Ammonia Synthesis Data from a 1,660-t/d plant using**  
**Topsoe's ammonia synthesis catalyst**

<b>Catalyst:</b>	9.5 m <sup>3</sup> of KM1R 3-6 mm and 24.3 m <sup>3</sup> of KM1R 1.5-3 mm			
<b>Converter:</b>	Topsoe radial flow (S-100) Inert free loop, syngas by partial oxidation and nitrogen wash			
<b>Catalyst age, years</b>	1½	5	7 1/3	
<b>Plant rate, %</b>	103	75	107	
<b>Converter inlet gas flow, Nm<sup>3</sup>/h</b>	910,000	803,700	960,300	
<b>Operating pressure, kg/cm<sup>2</sup>g</b>	209	187	215	
<b>Converter feed gas composition, mole %</b>				
	H <sub>2</sub>	72.8	69.9	70.5
	N <sub>2</sub>	24.2	24.9	25.4
	NH <sub>3</sub>	2.4	4.7	3.7
	Ar + He	0.6	0.5	0.4
	CH <sub>4</sub>	<0.01	<0.01	<0.01
<b>Ammonia outlet, mole %</b>	14.3	12.5	15.6	
<b>Oxygen in makeup gas, ppm</b>	<5	85	8	
<b>Converter temperature inlet, °C</b>	230	230	229	
<b>Converter temperature outlet, °C</b>	412	392	413	

**Comments**

When the catalyst was approximately 55 months old, it experienced severe oxygen poisoning for a period of 6 months. The oxygen concentration in the makeup gas peaked at about 100 ppm.

This resulted in a decrease in the catalyst activity and thereby a decrease in the production rate. After the oxygen concentration was lowered, the catalyst regained its activity and production rate again increased to above design level.

After 92 months of operation, the plant rate was increased to 111% (1,850 t/d) even though the oxygen level was 8 ppm in the makeup gas.

---

없이 全生産容量을 낼수 있었다. 이 事例는 Topsøe社의 觸媒가 일시적으로 毒害을 받는 期間中 상대적으로 溫度가 높은 運轉條件下에서도 견딜수 있을 만큼 강하다는 것을 실증하여 주는 것이다.

현재 대부분의 運轉員들은 還元型觸媒를 선호하고 있다. 환원형觸媒는 再充填이나 새 工場에 充填할때 스타트업기간이 짧고 事故가 없는 長點이 있기 때문에 훨씬 더 인기가 있는 것이다. 암모니아습成觸媒의 還元은 주의깊게 조정한 溫度의 條件과 환원가스중의 水分濃度가 낮은 條件下에서 실시되어야 한다. 工場에서 觸媒의 最適還元 條件을 얻는 것이나 환원하기가 곤란하게 될수도 있는 고장을 피하기가 어려울때도 있다.

工場에서 觸媒를 제조할때 氣孔系統이 完全하게 發達되고 最適환원조건이 형식화된 還元型觸媒를 사용하면 還元型觸媒는 스타트업중 損傷되는 일이 훨씬 적기 때문에 觸媒의 活動性이 높게 되는 것이다.

두 종류의 觸媒 즉 환원형이나 비환원형觸媒는 모두 溫한 空氣에 오랫동안 露出하면 어느정도 損傷된다. 그러므로 이들 觸媒는 反應塔에 充填하는 시간에만 개봉될수 있는 스틸드럼에 넣고 용접하여 밀봉된 狀態로 供給된다. 密封한 드럼에 보관하면 觸媒의 性質이 변하지 않게 長期間 保管할수가 있다. 그러므로 觸媒드럼은 건조한 장소에 그리고 비에 젖지 않게 보관하도록 권하고 있다.

空氣中の 水分과 炭酸가스는 觸媒中の 酸化칼륨과 反應하여 觸媒를 침해 하는데 이것은 觸媒粒子的 表面에 晶化物 (Efflorescence)로서 나타나게 된다. 만일 이러한 晶化物이 생기면 觸媒는 사용할 수 없게 된다. Topsøe社는 觸媒製造에 부가해서 觸媒分野의 研究과 암모니아 및 메타놀工場の 技術分野의 研究도 실시하였다. Topsøe社의 技術서비스는 觸媒의 充填, 스타트업 및 除去 (Unloading) 업무를 도와 주는 현장자문 그리고 觸媒의 狀態와 殘餘壽命을 측정하기 위한 운전데이터의 컴퓨터分析을 하여 주고 있다.

## ○ ICI

ICI는 두 種類의 觸媒 즉 많은 大量生産規模의 암모니아工場에 사용된 표준촉매 35 ( 환원형 또는 비환원형으로 供給됨 )와 ICI의 AMV 및 LCA 工程用으로 設計한 새로운 低壓암모니아合成觸媒인 촉매 74 를 供給하고 있다. 촉매 74-1의 開發은 잠재적 경제성과 암모니아工場 全體의 合成壓力이 상당히 감소되는 操業上의 利點을 실현하기 위하여 必要한 것이었다.

AMV와 LCA 工程은 재래식 암모니아合成루프에 比하여 훨씬 낮은 壓力과 溫度에서 높은 反應率을 얻을수 있는 觸媒가 요구된다. 예를 들면 AMV 工程은 80 bar의 壓力과 550℃까지의 溫度에서 運轉되는 반면 재래식工場은 150 bar나 그 이상의 壓力과 550℃까지의 溫度에서 運轉되는 것이다. 그러므로 活動성이 더 좋은 암모니아合成觸媒가 요구되었다.

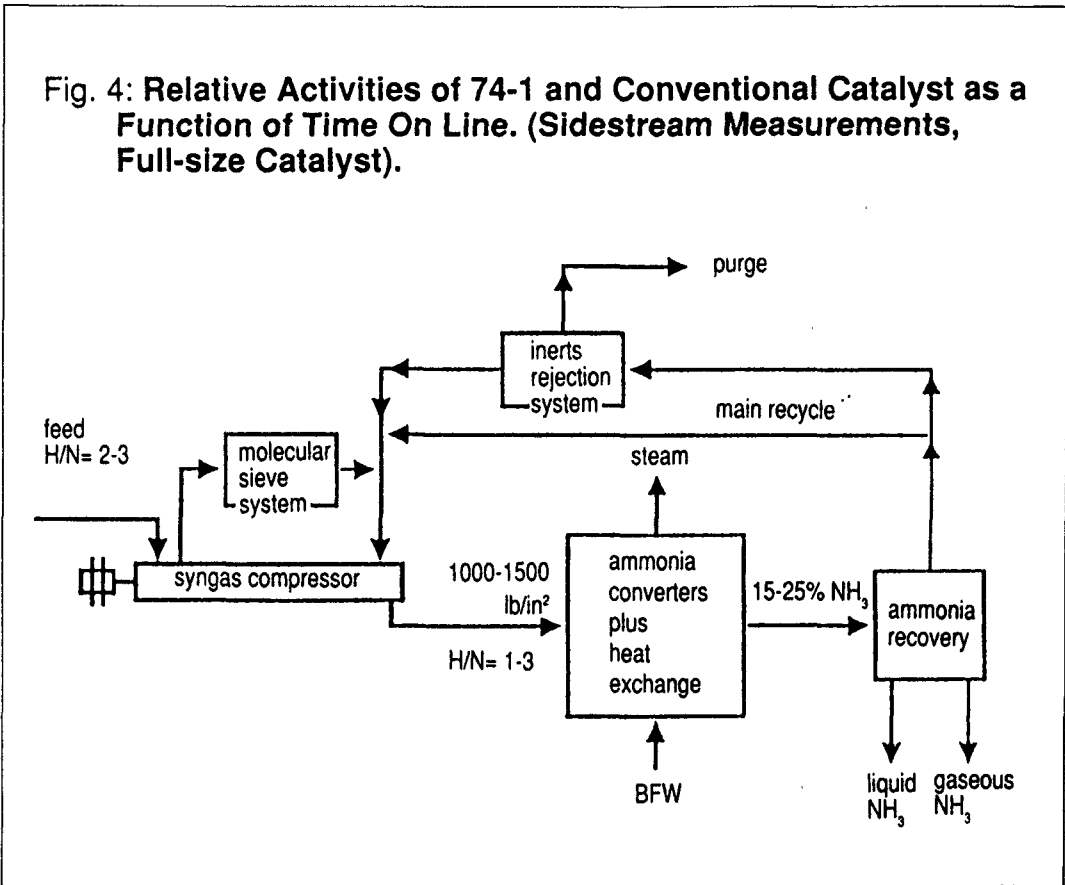
新型 低壓低溫觸媒의 開發에 있어서 그 첫단계는 분말형태의 材料로 소규모의 마이크로反應塔工程에서 형식시험이 수반된다. 이 試驗方法은 擴散效果(Diffusional effects)를 배제하고 다만 고유의 化學的 反應性(Reactivity)만을 측정하였다. 마이크로反應塔을 이용한 試驗에는 정확히 알고 있는 成分造成的 混合가스를 사용하였으며 이 混合가스는 알려진 觸媒의 害毒을 없애기 위하여 여러가지 방법으로 精製하였다. 다음으로 觸媒 74-1 과 재래식촉매를 對比하여 活動성을 측정하고 還元의 難易性 및 害毒의 영향을 측정하는 試驗을 실시하였다.

마이크로反應塔實驗이 完了된후 低溫低壓의 條件下에서 신형촉매는 재래식 材料보다 더 活動的이고 低溫에서 還元된다는 結論을 얻었다. 害毒에 대한 抵抗에 관해서도 觸媒 74-1은 재래식 觸媒와 유사한 성질이 있다는 것을 알았다.

觸媒開發의 第2 단계는 工場가스의 側流를 反應塔에서 나온 流出가스가 같은 反應塔의 下流部門으로 들어가기 전의 對應하는 位置에 있는 觸媒試驗用反應塔을 통하여

같은 방향으로 소량 흐르게 함으로서 側流反應塔의 條件이 規模가 큰 工場의 條件과 같도록 하였다.

이 단계에서 실시한 試驗의 主目標은 工場의 條件下에서 觸媒의 最初 活動性을 조사하고 主工場이 正常가동할때 觸媒에 대한 活動性의 強弱을 측정하여 觸媒作用의 機能과 非正常的인 運轉이나 不安全한 條件에 對應한 觸媒의 作用을 조사하는 것이었다 (Fig.4).



側流試驗에서 얻은 이 結果는 마이크로反應塔試驗에서 얻은 研究結果를 재 확인하여 준 것이다. 부연하면 신형촉매는 재래식 觸媒에 필적하는 機械的性質을 가지고 있으며 活動性의 弱化率 (Rate of die-off)이 낮다는 것을 알았다.

---

촉媒 74-1 은 모든 규모의 工場 즉 캐나다의 Savina에 있는 CIL社의 1,120t/d 容量의 AMV 암모니아工場과 英國의 Severnside에 있는 ICI社의 AMV 암모니아工場에서 工業적으로 인정되었으며 비록 촉媒 74-1 이 低壓低溫용으로 특별히 開發된 것 이라 할지라도 中間壓力과 溫度的 條件으로 되어 있는 모든 규모의 工場에 充填하여 성공적으로 사용되었다.

GIL社의 工場은 實驗室의 研究結果와 側流反應塔試驗에 전적으로 일치한다는 것을 경험하였다. GIL社의 工場에 充填한 촉媒의 還元은 재래식 촉媒를 사용하는 재래식 工場에서 통상적으로 예상한 것보다 낮은 溫度에서 일어났다. 이 촉媒는 높은 活動性和 낮은 弱化性을 가지고 있음이 나타났다.

合成塔의 壓力降下는 最初의 2年동안은 상당히 증가되었다. 이 壓力降下는 처음에 빠르게 증가된 다음 높은 수준에서 安定化 되었다. 이것은 촉媒의 表面에 가스가 衝突하여 첫째 및 둘째 촉媒層에 장애를 일으키어 심한 촉媒損耗의 결과를 초래하게 된다는 것을 알았다. 이 문제는 가스분사장치의 상세설계에 원인이 있다는 것을 알았다.

이 合成塔에서 사용했던것 같은 種類의 촉媒를 再充填하여 사용하였다. 最初 사용한 촉媒를 再充填한 마이크로反應塔試驗을 실시한 결과 훌륭한 活動性은 유지하고 있음을 나타냈다.

촉媒의 둘째 充填層에 대한 장애는 粒子가 굵은 촉매를 얇게 충전하고 각 촉媒層의 上部에 抑制格子(Hold-down grid)를 설치함으로써 방지되었다. 새 촉매의 充填은 훌륭하게 이행되었으며 設計生産容量에 대한 12%이상의 가동율로 12개월동안 가동한 후의 촉媒에 대한 活動性弱化的 증후는 나타나지 않았으며 壓力降下 狀態는 安定되고 設計値보다 상당히 낮게 나타났다.

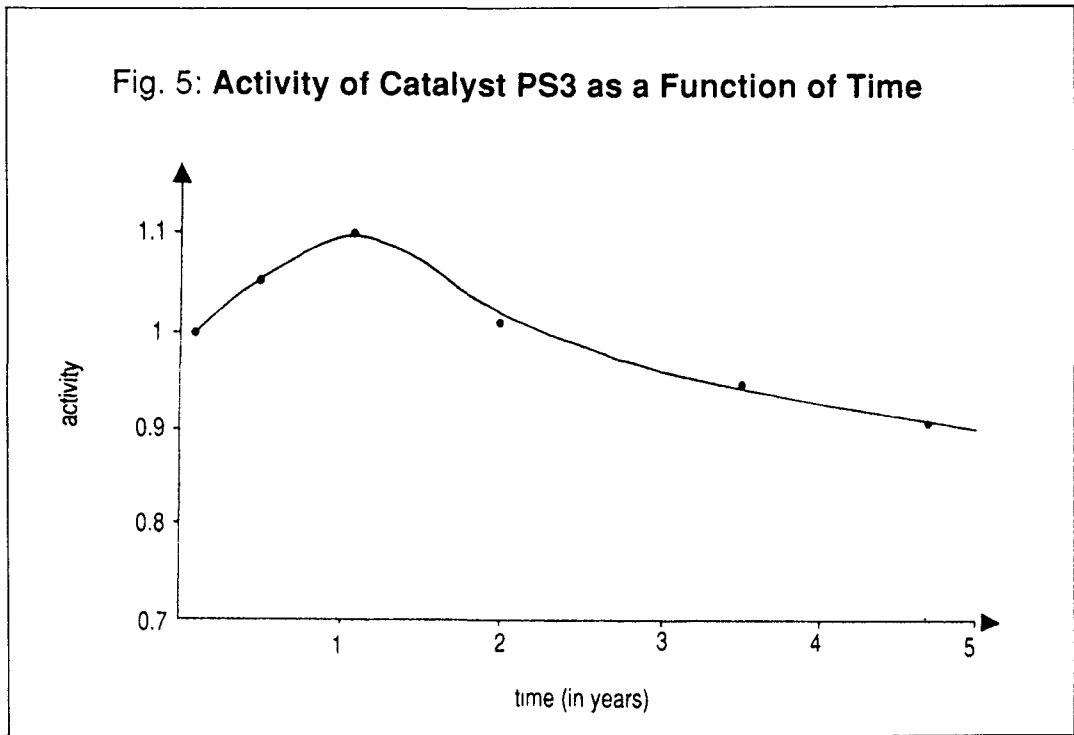
ICI의 LCA工場에 있어서 실질적인 反應率은 재래식 촉매를 사용하였을때 400℃ 이상에서 나타난 數値가 380℃에서 관측되었다. 새로 還元한 촉媒를 사용하면 매우

낮은 溫度에서 암모니아합성이 시작되는데 工場이 故障으로 정지된후 다시 가동할때 觸媒의 入口溫度가 300 °C에 이르면 암모니아합성이 다시 시작되는 反應熱이 관측되었다.

○ **Zakłady Azotowe Tarnow**

폴란드의 Zakłady Azotowe Tarnow(ZAT)社は 30여년동안 암모니아합성觸媒를 제조하여 왔다. ZAT社は Szczecin공과대학과 Pulawy 肥料研究所가 共同으로 開發한 PS3라고 하는 新觸媒를 1984 年에 제조하기 시작하였다.

이 觸媒의 成分造成은 재래식 産業用觸媒와 유사한 것이다. 觸媒中の 불순물을 줄이고 融點을 최적화 함으로서 觸媒의 物性이 改善된 것이다. 工業的 試驗을 통한 分析은 물론 活動性和 熱的性質에 대한 試驗을 실시한 결과 PS3 觸媒는 다른 競爭社의



---

촉매와 比較하여 品質이 크게 향상된 것이었다. 長期間의 試驗에서도 PS3 촉매의 活動性은 同業界의 有名會社製品에 比하여 크게 향상된 것이었다. Fig.5는 PS3 촉매의 工業的試驗中 活動性的 變化를 나타낸 것이다.

PS3 촉매는 非還元型으로 생산되며 여러가지 粒度(1.5~3.0 mm에서 30~40 mm)의 촉매를 供給할 수 있다. 이 촉매는 여러가지 類型的 合成塔에 사용할 수 있으며 운전조건에 따라 5~10年の 壽命을 가지고 있다.

ZAT社는 PS2라는 촉매도 제조하는데 이 촉매는 암모니아合成塔의 入口에 充填되며 PS3 촉매보다 빨리 환원될 수 있고 低溫일수록 活動性이 더 좋지만 熱에 대한 安定性이 약하다.

#### ○ 루테늄 基底촉매

재래식 암모니아合成用 鐵촉매의 代替物로서 루테늄(Ru) 基底촉매를 研究하는데 과거 10年間的 많은 努力과 時間을 소비하였다. BP社는 흑연 함유탄소담체에 루테늄의 카보닐복합물로 구성된 신기한 암모니아合成촉매(Novel ammonia Catalyst)를 발표하기 위하여 M.W. Kellogg社와 접촉했던 1979년에 이 촉매는 제조되어 實驗室規模로 試驗되었다. 이 촉매를 사용한 암모니아工程의 상업적完成을 위하여 共同開發計劃을 세우고 더욱 研究開發을 실시한 10년이 지난후 모든 試驗이 完了되어 성능이 확인되었으며 Kellogg社는 1990年 10월에 非鐵촉매를 사용한 암모니아工場의 상업화를 최초로 발표하였다.

Turin과 Parma大學出身의 이탈리아 化學者들도 암모니아合成의 生産性을 改善할 目的으로 루테늄基底촉매에 대한 研究를 하였다.

#### ○ M.W. Kellogg

今世紀初 암모니아에 대한 하버工程이 開發된 이래 M.W. Kellogg社는 여러가지

工程改善을 하여 왔는데 이 중에서 가장 중요한 長點의 하나는 Kellogg社가 1960年代에 개발한 大容量의 단일 암모니아工場이다. 이 設計는 암모니아工業의 標準이 되었으며 현재 操業中인 대부분의 工場들은 이 技術에 의한 것이다. Kellogg社가 最近에 開發한 켈로그의 改良型 암모니아工程(KAAP)은 신기한 루테늄촉매에 의한 것인데 전통적인 鐵觸媒보다 10~20 倍의 活動性을 가지고 있으며 암모니아技術에 있어서 또하나의 劃期的인 성공을 기록한 것이다.

이 觸媒의 特許는 窒酸루비늄( $RbNO_3$ )의 水溶液이 침투된 흑연함유탄소담체에 3루테늄 12카보닐( $Ru_3(CO)_{12}$ )을 昇華하여 造製한 것이라고 분명히 기재되어 있다. 탄소담체는 최소한  $100 m^2/g$ 의 기본평면의 表面積(Basal Plane Surface area)을 가지고 있는데 기본평면의 表面積에 대한 베틀表面積(BET Surface area)의 비는 5:1이하가 좋으며 모서리의 表面積(Edge Surface area)에 대한 기본평면의 表面積比는 최소한 5:1정도가 좋다. 승화성 전위금속의 카보닐化合物은 흑연함유탄소의 存在下에서 다른 경우에서 보다 더 신속하게 昇華되며 루비듐은 암모니아合成에 좋은 助觸媒가 된다는 것을 알았다. 이 助觸媒는 轉位金屬重量의 0.1~4 倍정도가 含有되어야 한다. 特許에 제시된 예를 보면 이 觸媒는 약 5wt%의 루테늄과 10wt%의 루비듐이 含有되는 것을 提案하고 있다. 窒素와 水素로 된 原料가스를 送入하기 전에 이 觸媒는 還元性 분위기인 水素가스로 加熱된 이 觸媒는 통상적으로 래식 觸媒에 有害로운 水分이나 1 酸化炭素와 같은 害毒性 物質에 대하여 높은 耐性을 가지고 있다.

역사적으로 觸媒開發에 대한 Kellogg社의 參與는 프로세스工業에 改善된 觸媒를 提供하였지만 일반적으로 Kellogg社가 獨點한 工程技術로서 獨者的으로 새로운 觸媒를 開發한 것은 아니다. 그러나 Kellogg의 개량암모니아工程(KAAP)을 위한 신기한 암모니아合成觸媒의 開發에 있어서 Kellogg社는 獨占的인 觸媒/工程의 開發에 直接的인 役割을 하였는데 이것은 觸媒를 개발하는 BP社와 工程을 開發하는



---

Kellogg 社間의 相互協助가 크게 도움이 되었던 것이다.

BP 社와 Kellogg 社의 先任技術職 및 營業職 代表者로 구성된 共同開發委員會는 연구개발의 進度조정을 하고 수행할 活動節次에 관한 建議를 하였다. 이러한 體系는 높은 수준의 協助가 이루어져 兩社의 代表者들은 技術開發에 必要한 資料들을 충분히 확보할 수가 있었다.

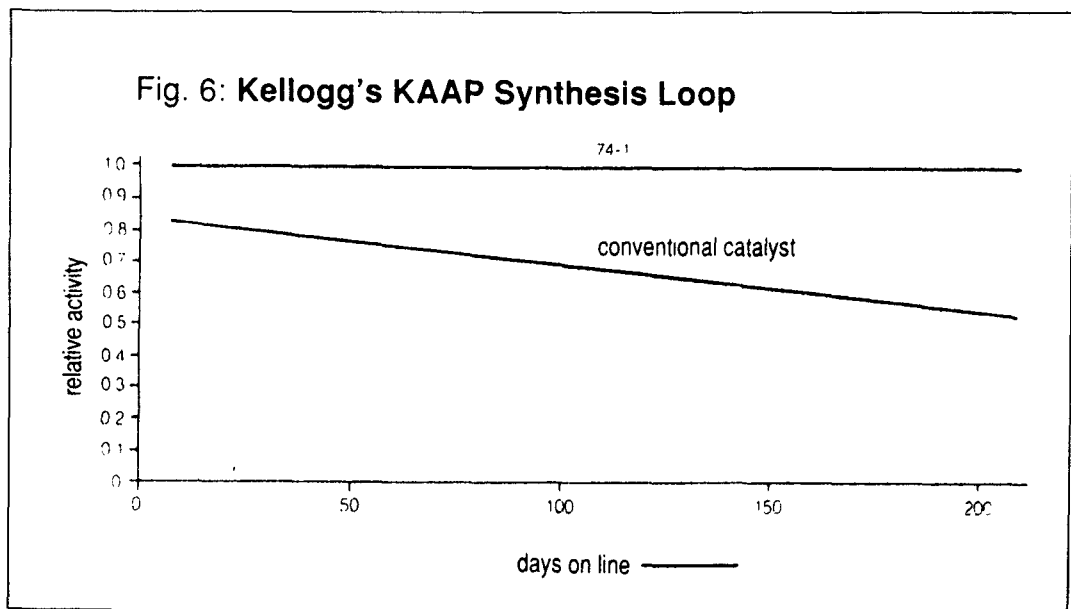
實驗室的試驗에 이어서 Houston에 3t/d 규모의 암모니아를 생산하는 示範工場이 건설되었으며 Kwinana Nitrogen 社의 300 t/d 규모의 암모니아工場이 西部오스트랄리아의 Kwinana(Perth)에 設置되었다. Kellogg 社와 BP 社가 共同으로 設計한 示範工場은 既存 암모니아合成루프와 並列로 設置되었다. 이 工場의 目的은 리터 (Litre) 단위로 적은 소량의 觸媒를 사용하여 廣範圍한 工程條件에 걸쳐서 試驗을 하는 것이므로 妖精같은 工場의 구성이 필요하였다. 實驗室的試驗이 형식이 다른 觸媒에 대한 關係成績을 빠르고 저렴한 費用으로 측정하기에 더 經濟的인데 반하여 이 工程의 示範工場은 공정변수의 動力學的反應을 측정하고 觸媒의 사용량을 정하는데 훨씬 더 좋다.

示範工場에서 研究開發에 대한 각 변동성 정보 (Feedback)를 마련하는 여러가지 캠페인이 진행되었다. 여기서 몇가지 工程의 변수 즉 70 bar의 壓力에서의 裝置의 限界, 1:1에서 1:3까지의 窒素:水素의 比, 350~470 °C정도의 溫度範圍 및 0~14 몰%의 암모니아 생산율등이 研究되었다.

1987年 6월부터 적절한 형식의 觸媒를 사용하여 12개월간의 試驗을 시작하여 1988年 7月 이 試驗이 성공적으로 完了된후 工程의 最適化를 위한 設計資料 (Design tool)로서 動力學的 모델의 적용성을 좀더 試驗하여 工程의 변동성 反應에 관한 상세한 정보를 밀기 위한 6개월간의 運轉을 시작하였다.

裝置選定에 미치는 영향평가를 포함한 觸媒의 형식선정과 광범위한 試驗으로 工程을 最適化한 合成루프는 窒素:水素의 比가 非量論的이고 合成壓力이 낮아야 (70 ~

105 bar) 한다는 결론을 얻었다. 活動性이 높은 觸媒를 사용하면 合成塔을 낮은 溫度와 壓力으로 運轉하여도 合成가스의 통과량당 轉化率을 양호하게 유지할수가 있다. 더우기 低溫低壓의 運轉은 熱壁合成塔(Hot wall Converter)의 設計를 할 수 있다. Fig.6은 KAAP의 합성루프에서 얻을수 있는 成績을 나타낸 것이다.



天然가스를 사용하는 암모니아工場의 적절한 合成루프條件과 앞공정 (Front end)을 연계하려면 이 연계를 최적화하기 위하여 앞工程의 運轉條件을 수정해야 한다. 그러나 工程操作의 基本的인 순서는 재래식 암모니아工場의 技術과 同一하며 상업적으로 立證이 안된 분야로 앞工程의 서비스를 확장할 必要가 없이 적절한 통합이 이루어졌다.

KAAP용 觸媒는 新工場 및 舊型裝置의 改善事業에 대한 資本費나 運轉費가 節約된다. 이와 같은 費用節減의 利益은 觸媒의 體積이 적절히 작고 轉化效率이 높으며 運轉條件이 부드럽기 때문에 성취되는 것이다. 天然가스를 사용하는 KAAP로 새 암모니아 / 尿素工場을 구성하면 에너지費와 資本費에 따라서 암모니아 吨當 2~6 달러의

---

節減이 될것으로 기대된다. 原價節減要素中の 하나는 까다롭지 않은 運轉條件인데 암모니아 1噸 당 약 100 만BTU의 에너지절감이 되는 것이다. KAAP의 合成루프가 성취한 또 다른 利點은 메타놀공장의 피지수소가스와 共同으로 考朽合成루프의 代替에 사용하는 것이다.

KAAP는 현재 캐나다의 British Columbia주의 Kitimat에 있는 Ocelot 암모니아工場에서 상업화되고 있다. 단일 反應시스템의 設置와 기타 예상되는 수정작업을 包含하여 KAAP로 舊型裝置의 改裝工事が 1992년에 完了되면 Ocelot工場의 生産能力은 40%까지 증가될 것이다.

BP社는 1987년에 Kellogg社에 대하여 觸媒技術의 協동업체로서 존속하는 대신 特許를 주는 法人決議를 하였다. 그후 Kellogg社는 觸媒裝造技術과 開發의 役割을 Engelhard社에게 代理許可하였으며 Engelhard社는 이 觸媒를 제조하여 供給하게 되었다.

#### ○ 이탈리아의 研究

支持金屬클러스터로부터 유도된 觸媒는 광범위한 化學的변환에 대하여 活動성을 나타내는데 예를 들면 鹽으로 부터 얻은 金屬으로 유사하게 造製한 觸媒보다도 活動성이 더 있는 것이다.

2種金屬클러스터(Bimetallic Clustrers)는 그들이 量論的으로 조성된 金屬의 成分造成을 가지고 있고 表面이 쉽게 活性化되는 0價金屬이며 鹽素와 같은 陰이온의 리간드(Anionic ligands)가 없어서 觸媒의 害毒을 완화해주는 支持作用이 남아 있기 때문에 특히 支持金屬(Supported metal)으로 만든 觸媒의 매력적인 先驅物質(Precursors)이 된다.

그래서 암모니아合成의 生産性を 改善할 목적으로 이탈리아의 Giovanni Predieri 教授와 그의 研究陳들은 同族金屬(Homometallic)의 루테튬 카보닐化合物

( $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ) 이나 異族 2 種金屬 (Heterobimetallic) 의 3 水素化合物로 된 루테늄 카보닐化合物 ( $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{NiRu}_3\text{H}_3(\text{CO})_9$ ) 과 같은 루테늄클러스터를 분해하여 새로 조제한 칼륨촉진제 함유알루미나 支持의 루테늄基底觸媒에 대한 活動性에 관하여 研究를 하여 왔다. 電子顯微鏡投過 (TEM) 로 관찰한 이 金屬粒子的 平均크기는 약 5  $\mu\text{m}$  이었는데 닉켈-루테늄클러스터의 경우에 있어서 2 種金屬 結晶體는 에너지분산의 X-ray 마이크로 分析에 의해서 認知되었다. 金屬의 濃度가 같은 同族金屬觸媒는 2 種金屬觸媒와 같은 反應性的 약 두배이었는데 兩觸媒에 대한 암모니아合成의 最大 生産性的 약 400  $^{\circ}\text{C}$  의 溫度에서 이루어졌다. 그러나 루테늄 (5%) 의 觸媒에 소량의 코발트 (0.1%) 나 또는 구리 (0.05%) 를 추가하면 生産性은 低溫에서 각각 50%와 75%까지 상승하였다.

Predieri 教授와 그의 研究陳들은 後續研究에서 水素가스의 흐름속에서 熱處理를 하여 알루미나支持 NiRu 2 種金屬觸媒를 製造하는데 異族 2 種金屬클러스터인  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{NiRu}_3\text{H}_3(\text{CO})_9$  을 사용하였다. 암모니아合成觸媒의 先驅物質로서 루테늄化合物을 사용하여 고무적인 결과를 얻은 다음 이 觸媒가 암모니아合成에 미치는 영향을 同位構造의 클러스터인  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{NiOs}_3\text{H}_3(\text{CO})_9$  과  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  로 만든 觸媒와 比較하여 研究하기로 결정하였다.

원통형 마이크로反應塔에 充填된 觸媒를 水素의 존재하에서 점차적으로 分解한 다음 水素와 窒素를 3:1 의 비율로 混合한 가스를 送入하였다. 암모니아合成은 연속적인 反應裝置內的 觸媒層을 原料가스가 통과함으로서 進行되었으며 反應塔의 流出가스는 일정량의 표준 鹽酸溶液에 통과시켰다. 표준 鹽酸溶液에 吸收된 암모니아의 量은 암모니아와 反應하고 남은 鹽酸을 수산화나트륨溶液으로 페놀프탈레인 지시약을 사용하여 通定하여 測定하였다. 다음에 암모니아의 生産性은 사용한 觸媒의 gr 당 그리고 時間當 生産된 암모니아를 mg 단위로 計算하였다.

Table IV는 측정된 암모니아의 생산율을 나타낸 것이다. 이 데이터는 NiRu 2 種

金屬觸媒가 이 觸媒의 오스몰同族體보다 암모니아合成에 더 效果的인 觸媒라는 것을 나타내고 있다. 同族金屬클러스터로 부터 유도된 觸媒는 活動性이 가장 높지만 Ni 成分이 존재하면 水素가스를 강하게 吸收함으로 原料가스의 混合物中에 窒素가스가 과다함에도 불구하고 암모니아合成이 抑制될 수 있다. 上記 두 種類의 루테늄觸媒는

**Table IV**  
**Ammonia Production Rates\* for Catalysts Derived from Supported Metal Clusters**

Catalyst precursor	Temperature (°C)	Productivity <sup>b</sup>
(NiOs <sub>2</sub> )	360	0.35
	400	0.69
	450	1.71
(NiRu <sub>2</sub> )	375	3.13
	400	4.56
	450	2.26
(Ru <sub>2</sub> )	350	6.93
	400	7.14
	450	2.59

\*Feed: 100 ml/min of an N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> (3:1) mixture at standard temperature and pressure. Each catalyst contained 2 wt-% metal.

<sup>b</sup>Productivity expressed in mg of NH<sub>3</sub>/g of catalyst/hour.

450 °C에서 活動性이 低下되는데 이 溫度이하에서 反應物의 平衡轉換이 이루어진다는 것을 나타내고 있다.

觸媒工程을 거친 Ni-Ru 觸媒는 전자현미경의 투과 (TEM) 에 의한 조사를 하였는데 에너지분산식 EDAX PV9,900 의 X-ray 분광기를 장치한 Philip 社의 CM30 현미경으로 밝은像 (Bright field image) 이 기록되었다. 이 觸媒는 대부분 球體이나 혹은 20 面體 모양의 알루미늄에 分散된 무정형의 金屬粒子로 구성되어 있다는 것을 알았다. EDX 分析의 결과 이들 金屬粒子가 分散된 2 種金屬의 特性은 Ru-Ni 原子比

---

가 실제로 起材 (Starting materil)와 같게 되어 있음이 나타났다. 이들 粒  
子の 크기는 직경이 3~6 mm의 범위였는데 전에 측정된 2種金屬粒子의 크기와 比較  
되는 것이었다. 現在의 研究는 水素吸收의 抑制效果를 줄이기 위한 다른 金屬을 非量  
論적으로 添加한 루테늄의 도핑 (Doping) 試驗에 관심이 집중되고 있다.